

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
13 octobre 2005 (13.10.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/095466 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : **C08F 2/38**, C07C 329/00
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2005/000702
- (22) Date de dépôt international : 23 mars 2005 (23.03.2005)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 0403197 29 mars 2004 (29.03.2004) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : COATEX S.A.S. [FR/FR]; 35, rue Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : SUAU, Jean-Marc [FR/FR]; 60, chemin Perault, F-69480 Lucey (FR). JACQUEMET, Christian [FR/FR]; 24, allée Henriette, F-69005 Lyon (FR).
- (74) Mandataire : HESSANT, Eric; Coatex S.A.S., 35, rue Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: TRITHIOCARBONATE DERIVATIVES AND THE USE THEREOF IN THE FORM OF TRANSFER AGENTS FOR ACRYLIC ACID CONTROLLED RADICAL POLYMERISATION

(54) Titre : DERIVES DU TRITHIOCARBONATE ET LEUR UTILISATION COMME AGENTS DE TRANSFERT POUR LA POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE DE L' ACIDE ACRYLIQUE

(57) Abstract: The invention relates to novel sulphur compounds, to the production thereof by a method carried out in an aqueous medium and the use thereof in the form of transfer agents in a method for controlled radical polymerisation of acrylic acid and/or acrylic acid with water-soluble monomers in water. The thus obtained polymers are usable in the form of dispersing agents or grinding aid agents and/or aid agents for combined grinding of mineral materials in an aqueous suspension and in the form of dispersing agents directly incorporated into aqueous formulations containing mineral materials.

(57) Abrégé : L'invention concerne de nouveaux composés soufrés, leur fabrication par un procédé en milieux aqueux, leur utilisation comme agents de transfert dans un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée dans l'eau de l'acide acrylique et/ou de l'acide acrylique avec des monomères hydro-solubles. Les polymères obtenus peuvent être utilisés comme agents dispersants ou d'aide au broyage et/ou d'aide au cobroyage de matières minérales en suspensions aqueuses, et comme agents dispersants incorporés directement dans des formulations aqueuses contenant des matières minérales.

WO 2005/095466 A1

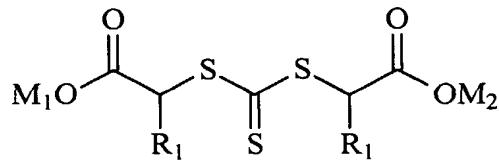
DERIVES DU TRITHIOCARBONATE ET LEUR UTILISATION COMME AGENTS DE TRANSFERT POUR LA POLYMERISATION RADICALAIRE CONTRÔLEE DE L'ACIDE ACRYLIQUE

5

La présente invention concerne le domaine des procédés de polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT (Reversible Addition Fragmentation Transfer) d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou de copolymères de l'acide acrylique avec 10 d'autres monomères hydrosolubles.

L'invention concerne en premier lieu des composés caractérisés en ce qu'ils ont une structure chimique répondant à la formule (I) :

15



20

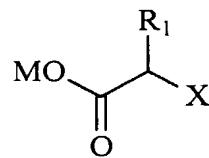
- où R_1 désigne un radical alkyle ayant de 2 à 10 atomes de carbone, un radical aromatique éventuellement substitué par une chaîne alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;
- et où M_1 et M_2 désignent l'atome d'hydrogène, un sel d'amine, l'ammonium ou un cation alcalin, et sont identiques ou différents.

25

L'invention concerne aussi un procédé de fabrication dans l'eau desdits composés de formule (I), par :

30

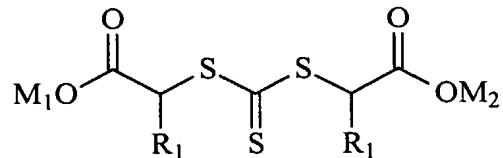
- a) La mise en contact par coulée d'une solution aqueuse de trithiocarbonate disodique Na_2CS_3 ou d'une solution aqueuse de trithiocarbonate dipotassique K_2CS_3 sur une solution d'un sel halogéné, ledit sel ayant une structure chimique répondant à la formule (II) :



- où R₁ désigne un radical alkyle ayant de 2 à 10 atomes de carbone, un radical aromatique éventuellement substitué par une chaîne alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;
- où M désigne l'ammonium, ou un cation alcalin tel que le sodium, le potassium ou le lithium ;
- où X désigne un halogène.

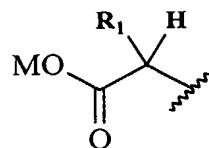
10 b) et éventuellement une étape d'acidification du composé après l'étape a).

L'invention concerne aussi l'utilisation, comme agents de transfert dans un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT dans l'eau d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou de copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères 15 hydrosolubles, de composés de formule (I') :



- où R₁ désigne un radical alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un radical aromatique simple ou substitué par une chaîne alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;
- et où M₁ et M₂ désignent l'atome d'hydrogène, un sel d'amine, l'ammonium ou un cation alcalin, et sont identiques ou différents.

25 L'invention concerne aussi les homopolymères de l'acide acrylique et/ou les copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles, obtenus par ledit procédé et caractérisés en ce qu'ils ont un indice de polymolécularité inférieur à 2,2 et contiennent en bout de chaîne un motif qui répond à la formule (III) :



- où R_1 désigne un radical alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un radical aromatique éventuellement substitué par une chaîne alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;
- et où M désigne l'atome d'hydrogène, un sel d'amine, l'ammonium ou un cation alcalin.

10 La méthode MALDI TOF permet de mettre en évidence la présence du motif de formule (III) en bout de chaîne des polymères selon l'invention. Cette méthode est une technique d'analyse en temps de vol par spectrométrie de masse bien connue de l'homme du métier (« Controlled radical polymerization of acrylic acid in protic media », Macromolecules, 2001, 34, 5370 et « Synthesis and characterization of poly(acrylic acid) produced by RAFT polymerization : application as a very efficient dispersant of CaCO₃, kaolin, and TiO₂ », Macromolecules, 2003, 36, 3066).

20 L'invention concerne aussi l'utilisation comme agents d'aide au broyage et/ou d'aide au cobroyage de matières minérales dans l'eau, desdits homopolymères de l'acide acrylique et/ou desdits copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles.

25 L'invention concerne aussi l'utilisation comme agents de dispersion de matières minérales dans l'eau, desdits homopolymères de l'acide acrylique et/ou desdits copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles.

L'invention concerne aussi les suspensions aqueuses de matières minérales broyées et/ou cobroyées avec les polymères selon l'invention.

30 L'invention concerne aussi les dispersions aqueuses de matières minérales dispersées avec les polymères selon l'invention.

L'invention concerne aussi l'utilisation desdites dispersions et suspensions aqueuses de matières minérales, dans les formulations papetières, et notamment dans les sauces de couchage et les charges de masse, dans des formulations de peinture, de plastique, de ciment, de céramique, dans des formulations pour le traitement des eaux, des 5 formulations détergentes, cosmétiques et dans des boues de forage.

La Demanderesse tient à préciser ici que tout dispersant utilisé dans le traitement des eaux a également une fonction anti-tartre.

10 Elle précise également que l'utilisation de cesdites dispersions et suspensions aqueuses dans des formulations plastique passe par une étape de séchage de cesdites dispersions et suspensions, étape bien connue de l'homme du métier.

15 L'invention concerne aussi l'utilisation directe, comme agent dispersant, des homopolymères de l'acide acrylique et/ou des copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles selon l'invention, dans les formulations papetières, et notamment dans les sauces de couchage et les charges de masse, dans des formulations de peinture, de ciment, de céramique, dans des formulations pour le 20 traitement des eaux, dans des formulations détergentes, cosmétiques, et dans des boues de forage.

25 L'invention concerne aussi les formulations papetières, et notamment les sauces de couchage et les charges de masse, les formulations de peinture, de plastique, de ciment, de céramique, les formulations pour le traitement des eaux, les formulations détergentes, cosmétiques et les boues de forage, obtenues par utilisation dans lesdites formulations des dispersions et suspensions aqueuses de matières minérales selon l'invention.

30 L'invention concerne enfin les formulations papetières, et notamment les sauces de couchage et les charges de masse, les formulations de peinture, de ciment, de céramique, les formulations pour le traitement des eaux, les formulations détergentes, cosmétiques, et les boues de forage, obtenues par utilisation directe comme agent dispersant dans lesdites formulations des polymères selon l'invention.

Les homopolymères de l'acide acrylique, ainsi que les copolymères de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles sont aujourd'hui bien connus comme étant des produits aux applications multiples, notamment dans le domaine des suspensions et des dispersions aqueuses de matières minérales comme agents de dispersion ou comme

5 agents d'aide au broyage, mais aussi comme agent dispersant dans le domaine plus générale des formulations aqueuses telles que notamment celles employées dans le domaine papetier pour la fabrication des sauces de couchage ou de la charge de masse, ou dans le domaine des peintures aqueuses.

10 Obtenir de tels homopolymères et copolymères avec un taux de conversion élevé (notamment supérieur à 90 %) c'est-à-dire un rendement de réaction optimum, un faible indice de polymolécularité (notamment inférieur à 2,2), une masse moléculaire contrôlée c'est-à-dire la possibilité pour le fabricant d'obtenir la masse moléculaire de son choix, est donc un enjeu de très haute importance pour l'homme du métier.

15 A cet effet, il est bien connu d'utiliser des procédés de polymérisation radicalaire contrôlée (CRP : Controlled Radical Polymerization), tout en visant les propriétés requises pour les homopolymères et les copolymères ainsi obtenus.

20 Parmi elles, les premières ont été l'ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) et la NMP (Nitroxide Mediated Polymerization). On s'est néanmoins rendu compte qu'elles n'étaient pas complètement satisfaisantes. Avec l'ATRP, il a été démontré dans le document « Atom-transfer radical polymerization and the synthesis of polymeric materials » (Advanced Materials (1998), 10 (12), 901-915), que la polymérisation de l'acide acrylique était difficile. En effet, l'acide acrylique réagit rapidement avec le catalyseur, donnant naissance à des composés qui ne permettent pas de contrôler efficacement l'indice de polymolécularité du produit final (voir page 910). Toutefois, le document FR 2 797 633 propose une méthode de polymérisation de monomères acryliques et méthacryliques par cette voie. Cependant, ces documents font apparaître 25 de nouveaux problèmes à l'homme du métier. En effet, le procédé ATRP met en œuvre des catalyseurs à base de sels de cuivre qui engendrent des pollutions non souhaitables ; on va aussi retrouver le cuivre dans les produits synthétisés, ce que ne souhaite pas nécessairement l'homme du métier.

30

Dans le cas de la NMP, d'autres travaux ont montré que le groupement acide était impliqué dans des réactions annexes avec les nitroxides, conduisant à des sous produits de réaction, comme il est décrit dans le document « Rate Enhancement of Living Free-Radical Polymerizations by an Organic Acid Salt » (Macromolecules (1995), 28(24), 8453-8455). En outre, dans le cas de la synthèse de l'acide polyacrylique à partir de cette technique, il a été montré que le taux de conversion ne suivait pas le degré de polymérisation (« Direct synthesis of controlled poly(styrene-co-acrylic acid)s of various compositions by nitroxide-mediated random copolymerization », Macromol. Chem. Phys. (2003), 204, 2055-2063) : il est donc malaisé d'utiliser cette méthode pour contrôler précisément le degré de polymérisation de l'acide acrylique.

L'homme du métier s'est alors orienté vers une autre technique de polymérisation radicalaire contrôlée : la RAFT (Reversible Addition Fragmentation Transfer).

Il a d'abord développé des procédés de type RAFT faisant intervenir des agents de transfert fabriqués dans des solvants et des polymères synthétisés eux aussi en présence de solvants.

On connaît ainsi le document EP 0 910 587 qui décrit un procédé de fabrication de composés de formule générale Z(C=S)SR, utilisés comme agent de transfert de chaîne dans des procédés de type RAFT, et qui enseigne qu'il faut choisir un solvant approprié en fonction des monomères qu'on souhaite polymériser, comme le montre notamment l'exemple 22, en utilisant le diméthylformamide pour la synthèse de l'acide polyacrylique. De plus, la Demanderesse constate que le taux de conversion est particulièrement faible car égal à 17,5 %.

On a continué à étudier cette voie et l'homme du métier dispose aussi aujourd'hui du document « Controlled polymerization of acrylic acid under ^{60}Co irradiation in the presence of dibenzyl trithiocarbonate » (Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry (2001), 39, 3934-3939). Il décrit la polymérisation de l'acide acrylique par la technique RAFT en présence de dibenzyl trithiocarbonate, qui est excité par irradiation au ^{60}Co , puis dilué dans du diméthylformamide. En outre, le dibenzyl trithiocarbonate est préparé en présence de solvant qui doit être évaporé en fin de réaction.

Ce type de procédé présente le double inconvénient de faire intervenir des solvants organiques, tant au niveau de la fabrication de l'agent de transfert, qu'au stade de la polymérisation. Outre le fait qu'ils puissent être dangereux pour l'utilisateur, nuisibles pour l'environnement, ces solvants doivent être éliminés en fin de réaction pour purifier le produit par évaporation, distillation, ou tout autre moyen bien connu par l'homme du métier : le procédé n'en est que plus long et plus onéreux. Il existe donc un besoin indispensable de trouver une solution au problème de la mise au point de procédés ne faisant plus intervenir de solvants organiques, aussi bien lors de la fabrication de l'agent de transfert que lors de la synthèse par voie RAFT des polymères. L'homme du métier examine donc aujourd'hui les documents dont il dispose pour atteindre cet objectif : ceux-ci peuvent être classés en différentes catégories.

L'homme du métier connaît notamment des procédés de fabrication de copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles qui mettent en jeu la technologie RAFT et font appel à des agents de transfert particuliers : des xanthates. Cette méthode est désignée dans la littérature par le terme MADIX (Macromolecular Design via Interchange of Xanthates).

Ainsi, le document « Direct synthesis of double hydrophilic statistical di- and triblock copolymers comprised of acrylamide and acrylic acid units via the MADIX process » (Macromolecules Rapid Communications (2001), 22, 18, pages 1497-1503) enseigne la synthèse de différents copolymères de l'acide acrylique et de l'acrylamide par cette voie, mettant en oeuvre des xanthates particuliers de formule générale RS(C=S)OR'.

Dans cette publication, la synthèse de ces xanthates est réalisée en présence de pyridine, d'éthylène glycol et de dichlorométhane. En outre, il apparaît que les divers copolymères sont fabriqués dans un milieu essentiellement aqueux, mais qui doit nécessairement contenir de l'alcool isopropylique pour dissoudre les xanthates (voir page 1498).

De même, le document WO 98/58974 décrit un procédé de type MADIX pour la synthèse de polymères blocs, à partir de monomères éthyléniquement insaturés, d'un initiateur de polymérisation radicalaire, et de xanthates. Les exemples 1.1 à 1.12

démontrent que les xanthates sont toujours fabriqués en présence de solvants organiques. On parvient alors à polymériser l'acide acrylique dans un milieu qui peut contenir de l'eau, mais obligatoirement un autre solvant tel que l'acétone (exemples 2.25 à 2.28).

5

On connaît également le document WO 02/14535 qui décrit la synthèse de copolymères blocs de l'acide acrylique et de l'acrylamide par la technique MADIX dans un milieu réactionnel contenant de l'eau et un solvant tel que l'alcool isopropylique. Le choix du solvant, tel qu'indiqué page 22, permet de réguler certaines propriétés du polymère 10 comme sa masse moléculaire. Conformément aux techniques MADIX, les agents de transfert sont des xanthates non hydrosolubles.

Au regard du problème posé à l'homme du métier, ces procédés ne sont donc pas satisfaisants, car si on peut utiliser l'eau dans le milieu de polymérisation, d'autres 15 solvants organiques y sont encore indispensables. De plus, la synthèse même des xanthates fait intervenir des solvants autres que l'eau.

L'homme du métier se tourne alors vers un autre groupe de procédés de type RAFT, où la polymérisation de l'acide acrylique est réalisée dans un milieu exclusivement aqueux.

20

Ainsi, le document FR 2 821 620 décrit un procédé de polymérisation du type RAFT de l'acide acrylique et de ses sels, dans un système aqueux ou hydro alcoolique, conduisant à des polymères de faible polymolécularité en utilisant des composés particuliers du type RX(C=S)R' comme agents de transfert. Il apparaît cependant à la lecture des 25 exemples que ces agents sont fabriqués en présence de solvant qui est éliminé par filtration et/ou évaporation (exemple 1 essais 1 à 8).

De même, « Functional polymers from novel carboxy-terminated trithiocarbonates as highly efficient RAFT agents » (Polymer Preprints (2002), 43(2), 122-123) décrit un 30 procédé de synthèse du S,S' (α,α' acide diméthylacétique) trithiocarbonate par réaction de CS₂ avec des ions hydroxydes, suivie par une alkylation en présence de chloroforme et d'acétone. Ce produit est utilisé comme agent de transfert pour polymériser des acrylates d'alkyle, l'acide acrylique et le styrène, par une technique RAFT, en présence

de solvants tels que l'alcool butylique, l'acétone, un solvant aromatique et l'eau dans le cas précis où l'on souhaite polymériser l'acide acrylique.

L'homme du métier connaît encore le document WO 03/66685. On y présente la polymérisation par voie RAFT avec un rendement élevé, un faible indice de polymolécularité, et le contrôle des structures obtenues, de polymères et copolymères dans un solvant. L'eau peut être utilisée comme solvant et l'acide acrylique est revendiqué dans la liste des monomères polymérisables. Néanmoins, la synthèse de l'agent de transfert est complexe. Par ailleurs, elle fait intervenir des solvants autres que l'eau et des températures parfois élevées (supérieures à 100°C). A titre d'illustration, l'exemple 11 décrit la synthèse de naphtyl dithiocarbonylthio, qui fait intervenir (parmi d'autres étapes) une étape de chauffage à 145°C pendant 4 heures, une étape de dissolution dans l'éthanol à 70°C, et une étape de purification dans l'acétone et l'hexane.

15

L'homme du métier connaît enfin le document US 6 596 899 qui décrit des composés trithiocarbonates particuliers (le S,S' bis (α,α' disubstitué α'' acide acétique) et ses dérivés), permettant de polymériser par voie RAFT des monomères tels que l'acide acrylique. La polymérisation s'effectue en présence éventuelle de solvants comme des alcanes en C₆-C₁₂, le toluène, le chlorobenzène, l'acétone, la DMF, ou l'eau. Ces solvants sont choisis de manière à ne pas se comporter eux-mêmes comme agents de transfert. En revanche, la synthèse des composés trithiocarbonates est réalisée en présence de solvants organiques dans lesquels les composés réagissant sont solubles.

25 Ces documents, s'ils révèlent la possibilité de réaliser des polymérisations de l'acide acrylique par voie RAFT en milieux aqueux ne constituent pas des solutions acceptables au problème posé à l'homme du métier. En effet, les agents de transfert utilisés doivent être systématiquement fabriqués en présence de solvants organiques.

30 L'homme du métier connaît enfin le document FR 2 842 814. Celui-ci décrit un procédé de polymérisation de type RAFT de l'acide acrylique en solution aqueuse, avec un agent de transfert qui est un sel xanthique α -substitué β -carboxylé synthétisé in-situ dans la solution aqueuse. C'est à sa connaissance le seul document où la polymérisation d'

l'acide acrylique et la fabrication des agents de transfert ne font pas intervenir de solvants organiques. Mais cette solution demeure problématique. En effet, les sels xanthiques dégagent une odeur nauséabonde, qu'on retrouve au niveau du polymère synthétisé. Cette odeur constitue un problème, autant pour le personnel qui est amené à 5 fabriquer lesdits polymères, que pour l'utilisateur final.

Il existe donc un besoin évident pour l'homme du métier de fabriquer par voie RAFT, sans utiliser de solvants organiques, sans mettre en jeu des sels xanthiques odorants, des homopolymères de l'acide acrylique et des copolymères de l'acide acrylique avec 10 d'autres monomères hydrosolubles.

Cette nécessité est renforcée par de récents travaux qui démontrent, pour la première fois, que l'acide polyacrylique synthétisé par la technique RAFT s'avère être extrêmement efficace comme agent de dispersion de matières minérales dans l'eau : 15 « Synthesis and characterization of poly(acrylic acid) produced by RAFT polymerization : application as a very efficient dispersant of CaCO₃, kaolin, and TiO₂ » (Macromolecules 2003, 36, 3066-3077). En effet, cette efficacité au niveau de la dispersion était bien connue pour l'acide polyacrylique en tant que tel, mais n'avait jamais été démontrée dans le cas d'un homopolymère obtenu par la technique RAFT.

20

Cependant le seul enseignement global qu'indique ce document est que la diminution de l'indice de polymolécularité de l'agent dispersant est un facteur important dans la mise en dispersion de charges minérales telles que le dioxyde de titane, le carbonate de calcium ou le kaolin. 25

En effet, ce document fait état d'une part de phénomènes d'adsorption compliqués pour le carbonate de calcium et le kaolin (page 3076 lignes 5-7) et d'autre part de conditions 30 de synthèse non satisfaisantes pour l'homme du métier : la polymérisation de l'acide acrylique est réalisée en présence de méthanol, d'éthanol, de propanol-2 ou de dioxane, avec tous les problèmes de compétition potentiellement existant entre le solvant et l'agent de transfert.

A ce stade, la Demanderesse a poursuivi ses recherches, et a trouvé de manière surprenante la solution au problème de la fabrication des homopolymères de l'acide acrylique et des copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles par voie RAFT, sans utiliser de solvants organiques, sans mettre en jeu 5 des sels xanthiques odorants, et disposant de groupes carboxyliques en bout de chaîne répondant à la formule (III), en mettant au point un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT, dans l'eau, qui met en œuvre des agents de transfert non odorants et fabriqués dans l'eau. Cette solution fournit de plus des polymères avec un taux de conversion supérieur à 90 %, un indice de polymolécularité inférieur à 2,2 et 10 la possibilité pour le formateur d'obtenir le poids moléculaire de son choix.

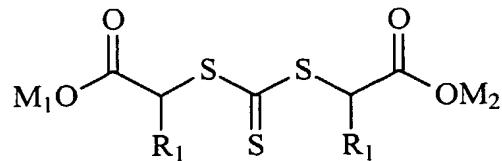
A ce stade, la Demanderesse tient à indiquer les techniques de mesure de ces différentes grandeurs, qui seront les mêmes dans toute la suite de la présente demande.

15 Le taux de conversion est mesuré par chromatographie liquide à haute performance (HPLC). Dans cette méthode, les composants constitutifs du mélange sont séparés sur une phase stationnaire, et détectés par un détecteur UV. Après étalonnage du détecteur, on peut à partir de l'aire du pic correspondant au composé acrylique obtenir la quantité d'acide acrylique résiduel. Cette méthode fait partie de l'état de l'art, et est décrite dans 20 de nombreux ouvrages de référence, comme, par exemple, dans le manuel « Chimie Organique Expérimentale », par M. Chavanne, A. Julien, G. J. Beaudoin, E. Flamand, deuxième Edition, Editions Modulo, chapitre 18, pages 271-325.

La masse moléculaire moyenne en poids ainsi que l'indice de polymolécularité sont 25 déterminés en milieux aqueux par une méthode chromatographique par perméation de gel (GPC) ayant pour éalon une série de 5 étalons de polyacrylate de sodium fourni par Polymer Standard Service sous les références PAA 18K, PAA 8K, PAA 5K, PAA 4K et PAA 3K.

30 La Demanderesse précise à ce niveau que l'étalonnage polyacrylate est choisi car il lui paraît le mieux adapté pour des polymères acryliques et que les résultats obtenus dépendent du type d'étalonnage utilisé, particulièrement pour l'indice de polymolécularité.

La solution au problème précédemment évoqué réside tout d'abord en de nouveaux composés dont la structure chimique répond à la formule (I) :



5

- où R_1 désigne un radical alkyle ayant de 2 à 10 atomes de carbone, un radical aromatique éventuellement substitué par une chaîne alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;
- et où M_1 et M_2 désignent l'atome d'hydrogène, un sel d'amine, l'ammonium ou un cation alcalin, et sont identiques ou différents.

10

La Demanderesse souligne que le document DD 217 214 dévoile des composés trithiocarbonates du type $\text{S}=\text{C}(\text{SR})_2$, où R peut être un groupement alkyle éventuellement carboxylé. Toutefois, ce document ne révèle en rien l'existence des 15 composés particuliers de formule (I) selon l'invention.

20

Cesdits composés selon l'invention sont fabriqués dans l'eau, selon l'invention. Ils sont ensuite utilisés comme agents de transfert pour la polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT, dans l'eau, de l'acide acrylique ou de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles.

25

L'invention permet donc de s'affranchir de l'utilisation de solvants organiques, dangereux pour l'homme, nuisibles pour l'environnement, qui peuvent se comporter eux-mêmes comme agents de transfert et conduire à des sous produits de polymérisation non désirables pour l'utilisateur final, solvants enfin qui doivent être nécessairement éliminés, ce qui rend les procédés plus longs et plus coûteux.

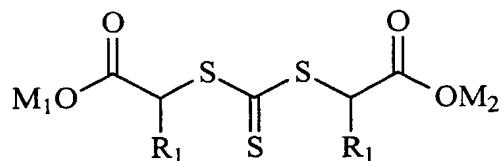
Cette méthode permet également d'éviter le recours à des sels xanthiques, dont l'odeur désagréable rend leur utilisation problématique.

30

De plus, les homopolymères de l'acide acrylique et/ou les copolymères de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles fabriqués selon l'invention possèdent un

indice de polymolécularité inférieur à 2,2 et s'avèrent être enfin des agents d'aide au broyage et/ou d'aide au cobroyage ainsi que des agents de dispersion très efficaces pour les suspensions aqueuses de matières minérales.

5 L'objet de l'invention est donc des composés dont la structure chimique répond à la formule (I) :

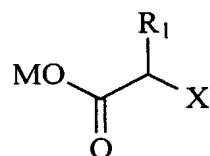


- 10 - où R_1 désigne un radical alkyle ayant de 2 à 10 atomes de carbone, un radical aromatique éventuellement substitué par une chaîne alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;
- et où M_1 et M_2 désignent l'atome d'hydrogène, un sel d'amine, l'ammonium ou un cation alcalin, et sont identiques ou différents.

15

Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication dans l'eau desdits composés de formule (I), par :

- 20 a) La mise en contact par coulée d'une solution aqueuse de trithiocarbonate disodique Na_2CS_3 ou d'une solution aqueuse de trithiocarbonate dipotassique K_2CS_3 sur une solution d'un sel halogéné, ledit sel ayant une structure chimique répondant à la formule (II) :



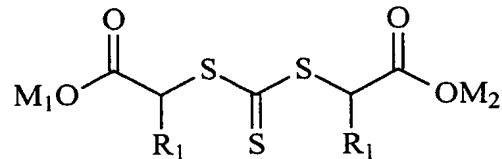
25

- où R_1 désigne un radical alkyle ayant de 2 à 10 atomes de carbone, un radical aromatique éventuellement substitué par une chaîne alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;

- où M désigne l'ammonium ou un cation alcalin tel que le sodium, le potassium, ou le lithium ;
- où X désigne un halogène.

5 b) et éventuellement une étape d'acidification du composé après l'étape a).

Un autre objet de l'invention est l'utilisation comme agent de transfert dans un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT, dans l'eau, d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou de copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères 10 hydrosolubles, de composés de formule (I') :

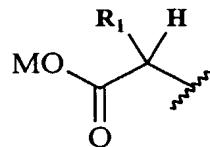


- 15
- où R₁ désigne un radical alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un radical aromatique éventuellement substitué par une chaîne alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;
 - et où M₁ et M₂ désignent l'atome d'hydrogène, un sel d'amine, l'ammonium ou un cation alcalin, et sont identiques ou différents.

20

Un autre objet de l'invention concerne les homopolymères de l'acide acrylique et/ou les copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles, obtenus selon l'invention et ayant un indice de polymolécularité inférieur à 2,2 tout en contenant en bout de chaîne un motif qui répond à la formule (III) :

25



- où R₁ désigne un radical alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un radical aromatique éventuellement substitué par une chaîne alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;

- et où M désigne l'atome d'hydrogène, un sel d'amine, l'ammonium ou un cation alcalin, et sont identiques ou différents.

5 Un autre objet de l'invention est l'utilisation desdits homopolymères de l'acide acrylique et/ou desdits copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles, comme agents d'aide au broyage et/ou d'aide au cobroyage de matières minérales dans l'eau.

10 Un autre objet de l'invention est l'utilisation desdits homopolymères de l'acide acrylique et/ou desdits copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles, comme agents de dispersion de matières minérales dans l'eau. La Demanderesse précise ici que tous les dispersants connus de l'homme du métier ne sont pas nécessairement des agents d'aide au broyage.

15 Un autre objet de l'invention concerne lesdites dispersions et suspensions aqueuses de matières minérales.

20 Un autre objet de l'invention est l'utilisation desdites dispersions et suspensions de matières minérales dans les formulations papetières, et notamment dans les sauces de couchage et les charges de masse, dans des formulations de peinture, de plastique, de ciment, de céramique, dans des formulations pour le traitement des eaux, dans des formulations détergentes, cosmétiques et dans des boues de forage.

25 Un autre objet de l'invention est l'utilisation directe, comme agent dispersant, des homopolymères de l'acide acrylique et/ou des copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles selon l'invention, dans les formulations papetières, et notamment dans les sauces de couchage et les charges de masse, dans des formulations de peinture, de ciment, dans des formulations pour le traitement des eaux, dans des formulations détergentes, cosmétiques, céramiques et dans des boues de forage.

30 Un autre objet de l'invention concerne les formulations papetières, et notamment les sauces de couchage et les charges de masse, les formulations de peinture, de plastique,

de ciment, de céramique, les formulations pour le traitement des eaux, les formulations détergentes, cosmétiques, et les boues de forage, obtenues par utilisation dans lesdites formulations des dispersions et suspensions aqueuses de matières minérales selon l'invention.

5

Un dernier objet de l'invention concerne les formulations papetières, et notamment les sauces de couchage et les charges de masse, les formulations de peinture, de ciment, de céramique, les formulations pour le traitement des eaux, les formulations détergentes, cosmétiques et les boues de forage, obtenues par utilisation directe dans lesdites 10 formulations des polymères selon l'invention comme agent dispersant.

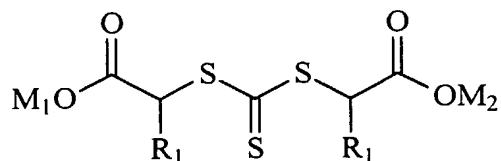
Les nouveaux composés selon l'invention sont fabriqués dans l'eau. Mis en œuvre comme agents de transfert dans un procédé de polymérisation de type RAFT, dans l'eau, ils permettent de fabriquer des homopolymères de l'acide acrylique et/ou des 15 copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles.

On s'affranchit ainsi de l'utilisation de solvants organiques, à la fois pendant la fabrication des agents de transfert, et à la fois pendant l'étape de polymérisation. Ces solvants sont dangereux pour l'homme, nuisibles pour l'environnement. Ils peuvent se 20 comporter eux-mêmes comme agents de transfert et conduire à des sous produits de polymérisation non désirables pour l'utilisateur final. Enfin, ces solvants doivent être nécessairement éliminés, ce qui rend les procédés plus longs, plus coûteux et plus dangereux.

25 Cette méthode permet également d'éviter le recours à des sels xanthiques odorants, dont l'odeur désagréable rend leur utilisation problématique.

On obtient enfin des polymères avec un indice de polymolécularité inférieur à 2,2 qui s'avèrent être des agents d'aide au broyage et/ou d'aide au cobroyage ainsi que des 30 agents de dispersion très efficaces pour les suspensions aqueuses de matières minérales.

Ces buts sont atteints grâce à des composés dont la structure chimique répond à la formule (I) :



- où R_1 désigne un radical alkyle ayant de 2 à 10 atomes de carbone, un radical aromatique éventuellement substitué par une chaîne alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;
- 5 - et où M_1 et M_2 désignent l'atome d'hydrogène, un sel d'amine, l'ammonium ou un cation alcalin, et sont identiques ou différents.

Les amines sont choisies parmi les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que par exemple la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l'amino méthyl propanol, la morpholine.

Les cations alcalins sont choisis parmi le sodium, le potassium, le lithium.

15 De manière préférentielle, R_1 est un radical alkyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone, et M_1 et M_2 sont identiques et désignent l'atome d'hydrogène, le sodium ou le potassium.

De manière plus préférentielle, R_1 est un radical alkyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone, et M_1 et M_2 sont identiques et désignent l'atome d'hydrogène ou le sodium.

20 De manière encore plus préférentielle, R_1 est un radical alkyle ayant de 2 à 4 atomes de carbone, et M_1 et M_2 sont identiques et désignent l'atome d'hydrogène ou le sodium.

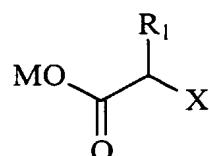
De manière encore plus préférentielle, R_1 est le radical alkyle ayant 4 atomes de carbone, et M_1 et M_2 sont identiques et désignent l'atome d'hydrogène ou le sodium.

De manière encore plus préférentielle, R_1 est le radical alkyle ayant 4 atomes de carbone, et M_1 et M_2 sont identiques et désignent le sodium.

30 Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication dans l'eau desdits composés de formule (I), par :

- a) La mise en contact par coulée d'une solution aqueuse de trithiocarbonate disodique Na_2CS_3 ou d'une solution aqueuse de trithiocarbonate dipotassique K_2CS_3 sur une solution d'un sel halogéné, ledit sel ayant une structure chimique répondant à la formule (II) :

5



- où R_1 désigne un radical alkyle ayant de 2 à 10 atomes de carbone, un radical aromatique éventuellement substitué par une chaîne alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;
10 - où M désigne l'ammonium ou un cation alcalin tel que le sodium, le potassium, ou le lithium;
- où X désigne un halogène.

- 15 b) et éventuellement une étape d'acidification du composé après l'étape a).

Les cations alcalins sont choisis parmi le sodium, le potassium, le lithium.

De manière préférentielle, R_1 est un radical alkyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone, et
20 M désigne le sodium ou le potassium.

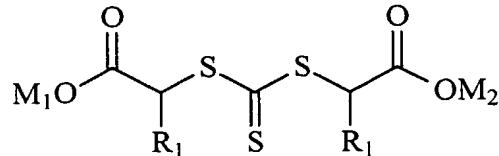
De manière plus préférentielle, R_1 est un radical alkyle ayant de 2 à 4 atomes de carbone, et M désigne le sodium ou le potassium.

25 De manière encore plus préférentielle, R_1 est le radical alkyle ayant de 4 atomes de carbone, et M désigne le sodium.

De manière préférentielle, X désigne le brome.

30 Un autre objet de l'invention est l'utilisation comme agents de transfert dans un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT, dans l'eau, d'homopolymères de

l'acide acrylique et/ou de copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles, de composés caractérisés en ce que ils ont une structure chimique qui répond à la formule (I') :



- 5 - où R_1 désigne un radical alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un radical aromatique éventuellement substitué par une chaîne alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;
- et où M_1 et M_2 désignent l'atome d'hydrogène, un sel d'amine, l'ammonium ou un cation alcalin, et sont identiques ou différents.

10

Les amines sont choisies parmi les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que par exemple la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l'aminométhyl propanol, la morpholine.

15

Les cations alcalins sont choisis parmi le sodium, le potassium, le lithium.

De manière préférentielle, R_1 est un radical alkyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone, et M_1 et M_2 sont identiques et désignent l'atome d'hydrogène, le sodium ou le potassium.

20

De manière plus préférentielle, R_1 est un radical alkyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone, et M_1 et M_2 sont identiques et désignent l'atome d'hydrogène ou le sodium.

25

De manière encore plus préférentielle, R_1 est un radical alkyle ayant de 2 à 4 atomes de carbone, et M_1 et M_2 sont identiques et désignent l'atome d'hydrogène ou le sodium.

De manière encore plus préférentielle, R_1 est le radical alkyle ayant 4 atomes de carbone, et M_1 et M_2 sont identiques et désignent l'atome d'hydrogène ou le sodium.

30

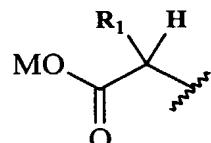
De manière encore plus préférentielle, R_1 est le radical alkyle ayant 4 atomes de carbone, et M_1 et M_2 sont identiques et désignent le sodium.

Cette utilisation des composés selon l'invention comme agents de transfert dans un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT, dans l'eau, d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou de copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles, est aussi caractérisée en ce que ledit procédé est
5 réalisé en continu, en batch ou en semi-batch. Par procédé batch, la Demanderesse entend un procédé de polymérisation dans lequel tous les monomères sont introduits dans l'étape initiale. Par procédé en semi-batch, la Demanderesse entend un procédé de polymérisation dans lequel tous les monomères sont introduits tout au long de la polymérisation.

10

De manière préférentielle, cette utilisation est caractérisée en ce que ledit procédé est réalisé en batch ou en semi-batch.

Un autre objet de l'invention concerne les homopolymères de l'acide acrylique et/ou les
15 copolymères de l'acide acrylique obtenus par le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT, dans l'eau, selon l'invention, et caractérisés en ce qu'ils ont un indice de polymolécularité inférieur à 2,2 et contiennent en bout de chaîne un motif qui répond à la formule (III) :



20

- où R_1 désigne un radical alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un radical aromatique éventuellement substitué par une chaîne alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;
- 25 - et où M désigne l'atome d'hydrogène, un sel d'amine, l'ammonium ou un cation alcalin.

Les amines sont choisies parmi les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que par exemple la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l'aminométhyl propanol, la morpholine.

Les cations alcalins sont choisis parmi le sodium, le potassium, le lithium.

De manière préférentielle, R₁ est un radical alkyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone, et M désigne l'atome d'hydrogène, le sodium ou le potassium.

5

De manière plus préférentielle, R₁ est un radical alkyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone, M désigne l'atome d'hydrogène ou le sodium.

10 De manière encore plus préférentielle, R₁ est un radical alkyle ayant de 2 à 4 atomes de carbone, et M désigne l'atome d'hydrogène ou le sodium.

De manière encore plus préférentielle, R₁ est le radical alkyle ayant 4 atomes de carbone, et M désigne l'atome d'hydrogène ou le sodium.

15 De manière encore plus préférentielle, R₁ est le radical alkyle ayant 4 atomes de carbone, et M désigne le sodium.

Les copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles selon l'invention sont aussi caractérisés en ce que les monomères hydrosolubles sont choisis parmi l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, maléique, l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique sous forme acide ou partiellement neutralisée, l'acide 2-méthacrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique sous forme acide ou partiellement neutralisée, l'acide 3-méthacrylamido-2-hydroxy-1-propane sulfonique sous forme acide ou partiellement neutralisée, l'acide allylsulfonique, l'acide méthallylsulfonique, l'acide allyloxybenzène sulfonique, l'acide méthallyloxybenzène sulfonique, l'acide 2-hydroxy-3-(2-propényloxy)propane sulfonique, l'acide 2-méthyl-2-propène-1-sulfonique, l'acide éthylène sulfonique, l'acide propène sulfonique, l'acide styrène sulfonique ainsi que tous leurs sels, l'acide vinyl sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acrylate ou méthacrylate de sulfopropyle, le sulfométhylacrylamide, le sulfométhylméthacrylamide ou encore parmi l'acrylamide, le méthylacrylamide, le n-méthylolacrylamide, le n-acryloylmorpholine, le méthacrylate d'éthylène glycol, l'acrylate d'éthylène glycol, le méthacrylate de propylène glycol, l'acrylate de propylène glycol, l'acrylate de méthoxy polyéthylène glycol, le méthacrylate de

5 méthoxy polyéthylène glycol, l'acide propène phosphonique, le phosphate d'acrylate ou méthacrylate d'éthylène ou propylène glycol ou bien encore parmi la vinylpyrrolidone, le méthacrylamido propyl triméthyl ammonium chlorure ou sulfate, le méthacrylate de triméthyl ammonium éthyl chlorure ou sulfate, ainsi que leurs homologues en acrylate et en acrylamide quaternisés ou non et/ou le diméthyldiallylchlorure d'ammonium, ainsi que leurs mélanges.

10 Les homopolymères de l'acide acrylique et/ou les copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles obtenus selon l'invention, sont aussi caractérisés en ce qu'ils présentent une masse moléculaire moyenne en poids (M_w) comprise entre 1000 g/mole et 100 000 g/mole, préférentiellement entre 1000 g/mole et 50 000 g/mol, très préférentiellement entre 1000 g/mole et 30 000 g/mole, de manière extrêmement préférentielle entre 1000 g/mole et 20 000 g/mole, selon la méthode précédemment décrite.

15

Les homopolymères de l'acide acrylique et/ou les copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles obtenus selon l'invention, sont aussi caractérisés en ce qu'ils présentent un taux de conversion supérieur à 90 %, préférentiellement supérieur à 95 %, et très préférentiellement supérieur à 99 %.

20

Ces homopolymères et/ou ces copolymères selon l'invention sont soit sous leur forme acide, c'est-à-dire non neutralisée, soit partiellement ou totalement neutralisés par un ou plusieurs agents de neutralisation monovalents, divalents, trivalents ou de valence plus élevée ou leurs mélanges.

25

Les agents de neutralisation monovalents sont choisis dans le groupe constitué par les composés contenant des cations alcalins, en particulier le sodium et le potassium, ou encore le lithium, l'ammonium, ou bien les amines primaires ou secondaires aliphatiques et/ou cycliques telles que par exemple les éthanolamines, la mono et diéthylamine ou encore la cyclohexylamine.

Les agents de neutralisation divalents, trivalents ou de valence plus élevée sont choisis dans le groupe constitué par les composés contenant des cations divalents alcalino-

terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que parmi les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains composés contenant des cations de valence plus élevée.

- 5 Un autre objet de l'invention est l'utilisation comme agents d'aide au broyage et/ou d'aide au cobroyage de matières minérales dans l'eau, des homopolymères de l'acide acrylique et/ou des copolymères de l'acide acrylique, selon l'invention.

La Demanderesse précise que l'opération de broyage de la substance minérale à affiner
10 consiste à broyer la substance minérale avec un corps broyant en particules très fines dans un milieu aqueux contenant l'agent d'aide au broyage. De manière différente, l'opération de dispersion consiste à mettre en suspension dans l'eau la matière minérale, en présence d'agent dispersant, pour obtenir ainsi une suspension stable dans le temps et ce, sans réduction de taille des particules.

15

Par ailleurs, le Demanderesse précise aussi que l'opération de cobroyage consiste à broyer un mélange d'au moins 2 charges minérales.

Ainsi, à la suspension aqueuse de la substance minérale à broyer, on ajoute le corps
20 broyant de granulométrie avantageusement comprise entre 0,20 et 4 millimètres. Le corps broyant se présente en général sous la forme de particules de matériaux aussi divers que l'oxyde de silicium, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de zirconium ou de leurs mélanges, ainsi que les résines synthétiques de haute dureté, les aciers, ou autres. Un exemple de composition de tels corps broyants est donné par le brevet FR 2 303 681 qui
25 décrit des éléments broyants formés 30 % à 70 % en poids d'oxyde de zirconium, 0,1 % à 5 % d'oxyde d'aluminium et de 5 à 20 % d'oxyde de silicium.

Le corps broyant est de préférence ajouté à la suspension en une quantité telle que le rapport en poids entre ce matériau de broyage et la substance minérale à broyer soit d'au
30 moins 2/1, ce rapport étant de préférence compris entre les limites 3/1 et 5/1.

Le mélange de la suspension et du corps broyant est alors soumis à l'action mécanique de brassage, telle que celle qui se produit dans un broyeur classique à micro-éléments.

Le temps nécessaire pour aboutir à la finesse souhaitée de la substance minérale après broyage sera défini par l'homme du métier selon la nature et la quantité des substances minérales à broyer, et selon le mode d'agitation utilisé et la température du milieu pendant l'opération de broyage.

5

L'utilisation comme agents d'aide au broyage et/ou d'aide au cobroyage de matières minérales dans l'eau, des polymères selon l'invention est également caractérisée en ce que les matières minérales sont choisies parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange entre elles d'au moins deux de ces charges, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane. Ces matières minérales sont préférentiellement un carbonate de calcium choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

10

L'utilisation comme agents d'aide au broyage et/ou d'aide au cobroyage de matières minérales dans l'eau des polymères selon l'invention est également caractérisée en ce qu'on met en oeuvre de 0,05 % à 5 % en poids sec des polymères selon l'invention par rapport au poids sec de matières minérales, et encore plus particulièrement de 0,1 % à 3 % en poids sec des polymères selon l'invention par rapport au poids sec de matières minérales.

15

25 Un autre objet de l'invention est l'utilisation comme agents dispersants de matières minérales dans l'eau, des homopolymères de l'acide acrylique et/ou des copolymères de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles, selon l'invention.

30

L'utilisation comme agents dispersants de matières minérales dans l'eau, des polymères selon l'invention est également caractérisée en ce que les matières minérales sont choisies parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange entre elles d'au moins deux de ces charges, comme les mélanges talc-carbonate

de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane.

5

Ces matières minérales sont préférentiellement un carbonate de calcium choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

L'utilisation comme agents dispersants de matières minérales dans l'eau des polymères 10 selon l'invention est également caractérisée en ce qu'on met en oeuvre de 0,05 % à 5 % en poids sec des polymères selon l'invention par rapport au poids sec de matières minérales, et encore plus particulièrement de 0,1 % à 3 % en poids sec des polymères selon l'invention par rapport au poids sec de matières minérales.

15 Un autre objet de l'invention concerne les suspensions et les dispersions aqueuses de matières minérales obtenus par utilisation des polymères selon l'invention.

Les suspensions aqueuses de matières minérales selon l'invention sont caractérisées en ce que les matières minérales sont choisies parmi le carbonate de calcium naturel ou 20 synthétique, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange entre elles d'au moins deux de ces charges, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou 25 encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane. Ces matières minérales sont préférentiellement un carbonate de calcium choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

Les dispersions aqueuses de matières minérales selon l'invention sont caractérisées en 30 ce que les matières minérales sont choisies parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange entre elles d'au moins deux de ces charges, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin,

ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane. Ces matières minérales sont préférentiellement un carbonate de 5 calcium choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

Les suspensions et les dispersions aqueuses de matières minérales selon l'invention sont caractérisées en ce que qu'elles contiennent de 0,05 % à 5 % en poids sec des polymères selon l'invention par rapport au poids sec de matières minérales, et encore plus 10 particulièrement de 0,1 % à 3 % en poids sec des polymères selon l'invention par rapport au poids sec de matières minérales.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation des dispersions et des suspensions aqueuses de matières minérales selon l'invention, dans les formulations papetières, et 15 notamment dans les sauces de couchage et les charges de masse, dans des formulations de peinture, de plastique, de céramique, de ciment, dans des formulations pour le traitement des eaux, dans des formulations détergentes, cosmétiques et dans des boues de forage.

20 Un autre objet de l'invention est l'utilisation directe comme agents dispersants, dans les formulations papetières, et notamment dans les sauces de couchage et les charges de masse, dans des formulations de peinture, de céramique, de ciment, dans des formulations pour le traitement des eaux, dans des formulations détergentes, cosmétiques et dans des boues de forage, des polymères obtenus selon l'invention.

25 Cette utilisation directe dans les formulations papetières, et notamment dans les sauces de couchage et les charges de masse, dans des formulations de peinture, de plastique, de ciment, dans des formulations pour le traitement des eaux, dans des formulations détergentes, cosmétiques et dans des boues de forage, des polymères selon l'invention 30 est également caractérisée en ce qu'on met en oeuvre de 0,05 % à 3 % en poids sec des polymères selon l'invention par rapport au poids sec de matières minérales, et encore plus particulièrement de 0,1 % à 3 % en poids sec des polymères selon l'invention par rapport au poids sec de matières minérales.

Un dernier objet de l'invention concerne enfin les formulations papetières, et notamment les sauces de couchage et les charges de masse, les formulations de peinture, de plastique, de céramique, de ciment, les formulations pour le traitement des eaux, les formulations détergentes, cosmétiques et les boues de forage, obtenues selon 5 l'invention.

La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce aux exemples suivants qui ne sauraient être limitatifs.

10

EXEMPLE 1

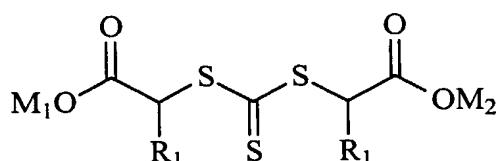
Cet exemple a pour objet de présenter la synthèse de nouveaux composés selon l'invention, dont la structure chimique répond à la formule (I).

15

Essai n°1

Préparation du composé A de formule (I) :

20



- où R₁ désigne le radical alkyle ayant 4 atomes de carbone ;
- et M₁ et M₂ désignent l'atome de sodium Na.

25 Dans un bêcher sous agitation magnétique, on pèse :

- 30 grammes d'eau ;
- 19,5 grammes d'acide 2 bromohexanoïque.

On neutralise le mélange avec une solution de soude à 50 % jusqu'à obtenir un pH égal 30 à 6,5. La température augmente jusqu'à 52°C. On obtient alors une solution homogène qu'on refroidit à 43°C.

On coule ensuite goutte à goutte et en 20 minutes 30,8 grammes d'une solution aqueuse de trithiocarbonate disodique à 25 %.

On laisse réagir pendant 2 heures sous agitation. La réaction de S alkylation est 5 légèrement exothermique et la température augmente jusqu'à 47°C, alors que le pH s'établit à 10.

On obtient une solution jaune limpide contenant le composé A.

10

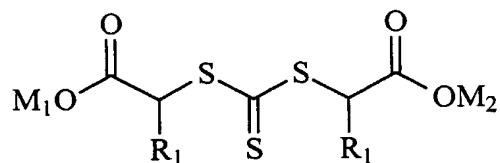
EXEMPLE 2

Cet exemple a pour objet d'illustrer l'utilisation selon l'invention de composés soufrés dans un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT, dans l'eau, 15 d'homopolymères de l'acide acrylique selon l'invention.

Essai n°2

Dans un réacteur de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage de type 20 bain d'huile, on introduit :

- 150 grammes d'eau ;
- 50 grammes d'acide acrylique ;
- 17,1 grammes d'une solution à 17,1% contenant le composé de formule (I') :



25

- où R₁ désigne le radical alkyle ayant 1 atome de carbone ;
- et M₁ et M₂ désignent l'atome de sodium Na.

30 - 0,4 grammes d'un initiateur de polymérisation 4,4' azobis (4- cyano pentanoïque) commercialisé par la société Aldrich sous le nom V501.

Sous agitation, on chauffe le mélange jusqu'à une température égale à 100°C. On maintient ensuite la température à 95°C pendant 2 heures. On obtient alors une solution limpide, légèrement orangée, qu'on refroidit à température ambiante.

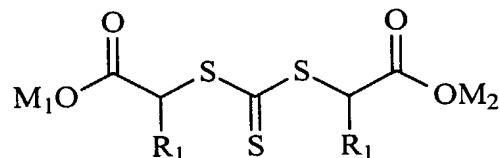
- 5 Cette solution est neutralisée avec de la soude jusqu'à pH = 8,5 ; on obtient alors une solution qui contient un homopolymère de l'acide acrylique neutralisé par le sodium.

Essai n°3

- 10 Dans un réacteur de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 300 grammes d'eau ;
- 100 grammes d'acide acrylique ;
- 34 grammes d'une solution contenant le composé de formule (I') :

15



- 20 - où R₁ désigne le radical alkyle ayant 1 atome de carbone ;
 - et M₁ et M₂ désignent l'atome de sodium Na.

- 0,8 grammes d'un initiateur de polymérisation 4,4' azobis (4- cyano pentanoïque) commercialisé par la société Aldrich sous le nom V501.

25

Sous agitation, on chauffe le mélange jusqu'à une température égale à 100°C. On maintient ensuite la température à 95°C pendant 2 heures.

- 30 On obtient alors une solution limpide, légèrement orangée, qu'on refroidit à température ambiante.

Cette solution est neutralisée avec un mélange molaire de 30 % de chaux et de 70 % de soude jusqu'à pH = 8,5 ; on obtient alors une solution qui contient un homopolymère de l'acide acrylique neutralisé à 30 % par le calcium et à 70 % par le sodium.

5 Essai n°4

Dans un réacteur de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 150 grammes d'eau ;
- 10 - 50 grammes d'acide acrylique ;
- 17,07 grammes de la solution de l'essai n°1 contenant le composé A ;
- 0,4 grammes d'un initiateur de polymérisation 4,4' azobis (4- cyano pentanoïque) commercialisé par la société Aldrich sous le nom V501.

15 Sous agitation, on chauffe le mélange jusqu'à une température égale à 100°C.

On maintient ensuite la température à 95°C pendant 2 heures. On obtient alors une solution limpide, légèrement orangée, qu'on refroidit à température ambiante.

20 Cette solution est neutralisée avec un mélange molaire de 30 % de chaux et de 70 % de soude jusqu'à pH = 8,5 ; on obtient alors une solution qui contient un homopolymère de l'acide acrylique neutralisé à 30 % par le calcium et à 70 % par le sodium.

Essai n°5

25 Dans un réacteur de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 300 grammes d'eau ;
- 100 grammes d'acide acrylique ;
- 23,9 grammes de la solution de l'essai n°1 contenant le composé A ;
- 30 - 0,56 grammes d'un initiateur de polymérisation 4,4' azobis (4- cyano pentanoïque) commercialisé par la société Aldrich sous le nom V501.

Sous agitation, on chauffe le mélange jusqu'à une température égale à 100°C.

On maintient ensuite la température à 95°C pendant 2 heures. On obtient alors une solution limpide, légèrement orangée, qu'on refroidit à température ambiante.

5 Cette solution est neutralisée avec de la soude jusqu'à pH = 8,5 ; on obtient alors une solution qui contient un homopolymère de l'acide acrylique neutralisé par le sodium.

Essai n°6

Dans un réacteur de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage de type
10 bain d'huile, on introduit :

- 300 grammes d'eau ;
- 100 grammes d'acide acrylique ;
- 16,8 grammes de la solution de l'essai n°1 ;
- 1,04 grammes d'un initiateur de polymérisation 4,4' azobis (4- cyano
15 pentanoïque) commercialisé par la société Aldrich sous le nom V501.

Sous agitation, on chauffe le mélange jusqu'à une température égale à 100°C. On maintient ensuite la température à 95°C pendant 2 heures. On obtient alors une solution limpide, légèrement orangée, qu'on refroidit à température ambiante.

20 Cette solution est neutralisée avec de la soude jusqu'à pH = 8,5 ; on obtient alors une solution qui contient un homopolymère de l'acide acrylique neutralisé par le sodium.

Essai n°7

25 Dans un réacteur de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 300 grammes d'eau ;
- 100 grammes d'acide acrylique ;
- 18,6 grammes de la solution de l'essai n°1 contenant le composé A ;
- 0,44 grammes d'un initiateur de polymérisation 4,4' azobis (4- cyano
30 pentanoïque) commercialisé par la société Aldrich sous le nom V501.

Sous agitation, on chauffe le mélange jusqu'à une température égale à 100°C. On maintient ensuite la température à 95°C pendant 2 heures.

On obtient alors une solution limpide, légèrement orangée, qu'on refroidit à température ambiante.

5 Cette solution est neutralisée avec de la soude jusqu'à pH = 8,5 ; on obtient alors une solution qui contient un homopolymère de l'acide acrylique neutralisé par le sodium.

Pour l'ensemble des essais n° 2 à 7, on détermine le taux de conversion du polymère par HPLC, sa masse moléculaire en poids (M_w) et son indice de polymolécularité par GPC, ainsi que la présence du motif de formule (III) en bout de chaîne des polymères grâce 10 aux méthodes qui ont été préalablement exposées et par la mise en œuvre pour l'analyse HPLC d'un ensemble HPLC de marque Philips référence PU 4100 doté d'un détecteur UV/visible référence PU 4110, pour l'analyse GPC d'un appareillage GPC de marque Waters constitué d'une pompe Waters 515, d'une ou deux colonnes Ultrahydrogel linéaires 7,8mm x 30 cm (diamètre de pores de 120 à 2000 Å) avec une précolonne de 15 garde et un réfractomètre Waters référencé 410, et enfin pour l'analyse MALDI TOF un appareillage temps de vol dénommé Voyager-DE STR de PerSeptive Biosystems utilisant un laser à azote (337nm) et un voltage d'accélération de 20kV.

Les résultats correspondants sont regroupés dans le tableau 1.

20

| Essai n° | Sys. Neut. | M_w | I_p | T_c (%) |
|----------|--------------------|--------|-------|-----------|
| 2 | Na | 6800 | 1,60 | 99,1 |
| 3 | 30 % Ca 70 % Na | 6300 | 1,55 | 99,2 |
| 4 | 30 % Ca 70 % Na | 6700 | 1,72 | 99,8 |
| 5 | Na | 8000 | 2,10 | 99,6 |
| 6 | Na | 11 800 | 1,95 | 98,9 |
| 7 | Na | 9600 | 2,04 | 99,0 |

Tableau 1 : caractéristiques des homopolymères de l'acide acrylique obtenus selon l'invention avec :

25 Sys. Neut. : nature du système de neutralisation
 M_w : masse moléculaire en poids (en g/mole)
 I_p : indice de polymolécularité
 T_c : taux de conversion (en %)

Les essais n° 2 à 7 démontrent qu'on a pu obtenir, selon un procédé de polymérisation selon l'invention, des homopolymères de l'acide acrylique qui possèdent un indice de polymolécularité inférieur à 2,2, un poids moléculaire compris entre 6000 et 20 000 g/mole et un taux de conversion supérieur à 98 %, ainsi qu'un motif de formule (III) en bout de chaîne.

EXEMPLE 3

- 10 Cet exemple illustre la mise en œuvre d'un polymère obtenu selon l'invention comme agent d'aide au broyage de matière minérale et plus particulièrement de carbonate de calcium. Cet exemple illustre également l'obtention de suspensions aqueuses de carbonate de calcium selon l'invention.
- 15 Il est également à noter que ces suspensions de carbonate de calcium selon l'invention sont affinées, fortement concentrées en matière minérale et facilement manipulables par l'utilisateur final c'est-à-dire facilement utilisables aussi bien pour le couchage du papier que pour la charge de masse du papier.
- 20 Pour ce faire, on a préparé une suspension aqueuse à partir de carbonate de calcium provenant du gisement d'Orgon (France), de diamètre médian de l'ordre de 7 micromètres.

25 La suspension aqueuse a une concentration en matière sèche de 76 % en poids par rapport à la masse totale.

L'agent d'aide au broyage est introduit dans cette suspension selon les quantités indiquées dans le tableau ci-après, exprimées en pour cent en poids sec par rapport à la masse de carbonate de calcium sec à broyer.

30 La suspension circule dans un broyeur du type Dyno-Mill™ à cylindre fixe et impulsleur tournant, dont le corps broyant est constitué par des billes de corindon de diamètre compris dans l'intervalle 0,6 millimètre à 1,0 millimètre.

Le volume total occupé par le corps broyant est de 1 150 centimètres cubes tandis que sa masse est de 2 900 g.

La chambre de broyage a un volume de 1 400 centimètres cubes.

5 La vitesse circonférentielle du broyeur est de 10 mètres par seconde.

La suspension de carbonate de calcium est recyclée à raison de 18 litres par heure.

La sortie du broyeur Dyno-Mill™ est munie d'un séparateur de mailles 200 microns permettant de séparer la suspension résultant du broyage et le corps broyant.

10 La température lors de chaque essai de broyage est maintenue à 60°C environ.

A la fin du broyage (T_0), on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension pigmentaire.

15 On détermine la granulométrie des suspensions à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100 de la société Micromeritics. On calcule ensuite la demande en dispersant définie comme le % en poids de polymère sec utilisé, par rapport au poids sec de charges minérales et ce, pour obtenir une granulométrie donnée. Pour l'ensemble des essais 8 à 11, cette granulométrie est fixée de telle manière à ce que 80 % des particules aient un
20 diamètre moyen inférieur à 1 µm.

La viscosité Brookfield™ de la suspension est mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield™ type RVT, à une température de 25°C et des vitesses de rotation de 10 tours par minute et 100 tours par minute avec le mobile adéquat. La lecture de la
25 viscosité est effectuée après une minute de rotation. On obtient ainsi la viscosité initiale de la suspension à $T=0$. Après un temps de repos de 8 jours, la viscosité est à nouveau mesurée : c'est la viscosité à $T=8$ jours avant agitation. La même mesure de viscosité est réalisée après avoir agité la suspension pendant 5 minutes : c'est la viscosité à $T=8$ jours après agitation.

30

Essai n° 8

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 1,06 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un polyacrylate, obtenu par un procédé classique

de polymérisation radicalaire, de poids moléculaire égal à 5600 g/mole, d'indice de polymolécularité égal à 2,4 (tels que déterminés par les méthodes précédemment décrites) et neutralisé par un mélange calcium-sodium dans un rapport molaire égal à 30/70.

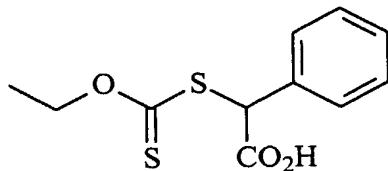
5

Essai n° 9

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 1,04 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un polyacrylate, obtenu par un procédé de polymérisation radicalaire de type RAFT, mettant en œuvre le dibenzyl trithiocarbonate comme agent de transfert, et polymérisé dans l'éthanol selon la méthode décrite dans la demande de brevet française FR 2 821 620. Il s'agit d'un polyacrylate de poids moléculaire égal à 5955 g/mole, d'indice de polymolécularité égal à 1,95 (tels que déterminés par les méthodes précédemment décrites) et neutralisé par un mélange calcium-sodium dans un rapport molaire égal à 30/70.

Essai n° 10

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 1,00 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un polyacrylate, obtenu par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée dans l'eau, mettant en œuvre un xanthate carboxylé de formule :



Le polymère fabriqué est un polyacrylate de poids moléculaire égal à 7725 g/mole, d'indice de polymolécularité égal à 2,00 (tels que déterminés par les méthodes précédemment décrites) et neutralisé par un mélange calcium-sodium dans un rapport molaire égal à 30/70.

Essai n°11

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le polyacrylate selon l'invention de l'essai n°4.

Essai n°12

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le polyacrylate selon l'invention de l'exemple n°3.

5

Les caractéristiques des polymères utilisés (poids moléculaire, indice de polymolécularité, taux de conversion), la demande en polymère correspondante, ainsi que les différentes viscosités Brookfield™ mesurées, sont consignées dans le tableau 2.

| n° essai | Art Ant. / Inv. | Polymère | | | % en disp. | Viscosité Brookfield™ (mPa.s) | | | | | |
|-------------|--------------------------|----------|------|------|------------------|----------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | | | | | | T=0 | | 8 jours AVAG | | 8 jours APAG | |
| | | Ip | Mw | Tc | | 10 t/min | 100 t/min | 10 t/min | 100 t/min | 10 t/min | 100 t/min |
| 8 | Art Ant. | 2,4 | 5600 | > 99 | 1,07 | 2170 | 668 | 9413 | 1705 | 2423 | 794 |
| 9 | Art Ant. | 1,95 | 5955 | 99,5 | 1,04 | 1724 | 498 | 3610 | 935 | 1454 | 464 |
| 10 | Art Ant. | 2,00 | 7725 | 99 | 1,00 | 1693 | 522 | 6439 | 1384 | 1678 | 533 |
| 11 | Inv. | 1,72 | 6700 | 99,8 | 0,96 | 1313 | 376 | 2196 | 648 | 1290 | 395 |
| 12 | Inv. | 1,55 | 6300 | 99,2 | 0,99 | 951 | 308 | 1475 | 521 | 729 | 253 |

10

Tableau 2 : utilisation comme agents d'aide au broyage de polyacrylates de l'art antérieur et de polyacrylates selon l'invention

I_p : indice de polymolécularité

15 M_w : poids moléculaire (en g/mole)

T_c : taux de conversion (en %)

% en disp. : demande en dispersant (% en poids de polymère sec / poids sec de charges)

20 Les résultats du tableau 2 démontrent que les polymères selon l'invention ont des indices de polymolécularité bien inférieurs à 2,2 et inférieurs dans tous les cas à ceux des polymères de l'art antérieur. De même, les taux de conversion des polymères selon l'invention sont systématiquement supérieurs à ceux des polymères de l'art antérieur.

On démontre ainsi que les polymères fabriqués selon l'invention sont plus monodisperses que ceux de l'art antérieur.

De plus, la demande en polymère selon l'invention est toujours inférieure à la demande
5 en polymère de l'art antérieur : ceci représente un net avantage pour l'utilisateur final.

Enfin, les suspensions de charges minérales fabriquées avec les polymères selon
l'invention sont plus stables dans le temps que celles obtenues à partir des polymères de
l'art antérieur : les polymères selon l'invention sont donc plus efficaces que ceux de
10 l'art antérieur.

EXEMPLE 4

15 Cet exemple a pour objet d'illustrer l'utilisation selon l'invention, d'un composé soufré
selon l'invention, dans un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée de type
RAFT, dans l'eau, et en semi-batch, d'homopolymères de l'acide acrylique selon
l'invention.

20 Pour les essais n°13 à n°21, on commence par introduire, dans un réacteur de 2 litres
muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage de type bain d'huile, l'eau et une
solution aqueuse content l'agent de transfert soufré qui est le composé A obtenu lors de
l'essai n°1.

25 Sous agitation, on chauffe ensuite le pied de cuve à une température égale à 95°C.
En maintenant cette température constante à $\pm 2^\circ\text{C}$, on ajoute, pendant 1 heure et au
moyen de pompes péristaltiques l'acide acrylique et les catalyseurs (persulfate et
métabisulfite de sodium, respectivement $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$). La température est
ensuite maintenue constante à $95^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ pendant 2 heures.

30 La solution obtenue est neutralisée avec de la soude jusqu'à $\text{pH} = 8,5$. On obtient alors
une solution limpide, légèrement orangée, qu'on refroidit à température ambiante et qui
contient un homopolymère de l'acide acrylique, neutralisé par le sodium.

Le tableau 3 indique la quantité (en grammes) des différents produits utilisés, ainsi que le poids moléculaire M_w (en g/mole), l'indice de polymolécularité I_p et le taux de conversion T_c , mesurés pour les polymères obtenus, lesdits paramètres étant déterminés selon les méthodes précédemment décrites dans la présente demande.

5

| Essai n° | Constituants (masses en grammes) | | | | | Propriétés des homopolymères obtenus par le procédé selon l'invention | | |
|-------------|-------------------------------------|--------------------|---|--------------|--------------|---|-------|-------|
| | Eau | Acide acrylique | Agent de transfert selon l'invention* | Catalyseurs | | M_w | I_p | T_c |
| | | | | $Na_2S_2O_8$ | $Na_2S_2O_5$ | | | |
| 13 | 400 | 400 | 180 | 4,68 | 1,336 | 4640 | 1,83 | > 99 |
| 14 | 400 | 400 | 138,4 | 3,51 | 1,002 | 6550 | 1,80 | > 99 |
| 15 | 400 | 400 | 138,4 | 5,85 | 1,67 | 7075 | 1,87 | > 99 |
| 16 | 400 | 400 | 108 | 4,68 | 1,336 | 8420 | 2,10 | > 99 |
| 17 | 400 | 400 | 90 | 2,34 | 0,668 | 10235 | 1,90 | > 99 |
| 18 | 400 | 400 | 90 | 4,68 | 1,336 | 10940 | 1,80 | > 99 |
| 19 | 400 | 400 | 77,5 | 3,51 | 1,002 | 12600 | 2,08 | > 99 |
| 20 | 400 | 400 | 77,5 | 4,68 | 1,336 | 14940 | 2,18 | > 99 |
| 21 | 400 | 400 | 76,6 | 4,68 | 1,336 | 16120 | 2,18 | > 99 |

Tableau 3 : homopolymères de l'acide acrylique obtenus par utilisation dans un procédé de polymérisation selon l'invention d'un agent de transfert selon l'invention.

10 I_p : indice de polymolécularité

M_w : poids moléculaire (en g/mole)

T_c : taux de conversion (en %)

* la masse d'agent de transfert correspond à la masse d'une solution aqueuse contenant ledit agent de transfert, celui-ci y étant dilué à 22 % en poids.

15

Le tableau 3 démontre que l'agent de transfert soufré selon l'invention permet d'obtenir, selon le procédé selon l'invention, des homopolymères de l'acide acrylique :

- ayant un indice de polymolécularité inférieur à 2,2 déterminé en milieux aqueux par une méthode chromatographique par perméation de gel (GPC) ayant pour étalon une série de 5 étalons de polyacrylate de sodium fourni par Polymer Standard Service sous les références PAA 18K, PAA 8K, PAA 5K, PAA 4K et
5 PAA 3K ;
- ayant un poids moléculaire compris entre 1000 g/mole et 20000 g/mole ;
- et ayant un taux de conversion supérieur à 99 %.

10 **EXEMPLE 5**

Cet exemple a pour objet d'illustrer l'utilisation selon l'invention de composés soufrés selon l'invention dans un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT, dans l'eau, et en batch, d'homopolymères de l'acide acrylique.

15

Pour les essais n°22 à n°27, on commence par introduire, dans un réacteur de 2 litres muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage de type bain d'huile, l'eau et une solution aqueuse content l'agent de transfert soufré qui est le composé A obtenu lors de l'essai n°1.

20

Sous agitation, on chauffe ensuite le pied de cuve à une température égale à 95°C.

En maintenant cette température constante à $\pm 2^\circ\text{C}$, on ajoute, pendant 1 heure et au moyen de pompes péristaltiques l'acide acrylique et les catalyseurs (4,4' azobis (4-cyano pentanoïque) commercialisé par la société Aldrich sous le nom V501). La température est ensuite maintenue constante à $95^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ pendant 2 heures.

La solution obtenue est neutralisée avec de la soude jusqu'à pH = 8,5. On obtient alors une solution limpide, légèrement orangée, qu'on refroidit à température ambiante et qui contient un homopolymère de l'acide acrylique, neutralisé par le sodium.

30

Le tableau 4 indique la quantité (en grammes) des différents produits utilisés, ainsi que le poids moléculaire M_w (en g/mole), l'indice de polymolécularité I_p et le taux de conversion T_c , mesurés pour les polymères obtenus, lesdits paramètres étant déterminés selon les méthodes précédemment décrites dans la présente demande.

| Essai n° | Constituants (masses en grammes) | | | | Propriétés des homopolymères obtenus par le procédé selon l'invention | | |
|-------------|-------------------------------------|--------------------|---|----------------------|---|----------------|----------------|
| | Eau | Acide acrylique | Agent de transfert selon l'invention* | Catalyseur (V501) | M _w | I _p | T _c |
| 22 | 300 | 100 | 173 | 4 | 1540 | 1,5 | >99 |
| 23 | 300 | 100 | 138,4 | 3,2 | 1730 | 1,53 | >99 |
| 24 | 300 | 100 | 103,8 | 2,4 | 2155 | 1,55 | >99 |
| 25 | 300 | 100 | 69,2 | 1,6 | 2830 | 1,54 | >99 |
| 26 | 300 | 100 | 51,9 | 8,51 | 3730 | 1,59 | >99 |
| 27 | 150 | 50 | 17,3 | 8,01 | 5600 | 1,52 | >99 |

Tableau 4 : homopolymères de l'acide acrylique obtenus par utilisation dans un procédé de polymérisation selon l'invention d'un agent de transfert selon l'invention.

- 5 I_p : indice de polymolécularité
M_w : poids moléculaire (en g/mole)
T_c : taux de conversion (en %)
V501 : 4,4' azobis (4- cyano pentanoïque) commercialisé par la société Aldrich sous le nom V501

10 * la masse d'agent de transfert correspond à la masse d'une solution aqueuse contenant ledit agent de transfert, celui-ci y étant dilué à 22 % en poids.

Le tableau 3 démontre que l'agent de transfert soufré selon l'invention permet d'obtenir, à partir du procédé selon l'invention, des homopolymères de l'acide acrylique :

15

- ayant un indice de polymolécularité inférieur à 2,2 déterminé en milieux aqueux par une méthode chromatographique par perméation de gel (GPC) ayant pour étalon une série de 5 étalons de polyacrylate de sodium fourni par Polymer Standard Service sous les références PAA 18K, PAA 8K, PAA 5K, PAA 4K et PAA 3K ;

20

- ayant un poids moléculaire compris entre 1000 g/mole et 20000 g/mole, et dans cet exemple particulier compris entre 1000 et 6000 g/mole ;
- et ayant un taux de conversion supérieur à 99 %.

5 **EXEMPLE 6**

Cet exemple a pour objet d'illustrer l'utilisation selon l'invention d'un composé soufré selon l'invention dans un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT, dans l'eau, de copolymères de l'acide acrylique avec des monomères
10 hydrosolubles.

Pour les essais n°28 à n°32, on commence par introduire, dans un réacteur de 2 litres muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage de type bain d'huile, l'eau et une solution aqueuse contenant l'agent de transfert soufré selon l'invention qui est le
15 composé A obtenu lors de l'essai n°1.

Sous agitation, on chauffe ensuite le pied de cuve à une température égale à 50°C. En maintenant cette température constante à $\pm 2^\circ\text{C}$, on ajoute, pendant 2 heure et au moyen de pompes péristaltiques l'acide acrylique, les monomères hydrosolubles et les
20 catalyseurs (persulfate et métabisulfite de sodium, respectivement $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$).

La température est ensuite maintenue constante à $50^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ pendant 1 heure.

On augmente ensuite la température à 95°C et la solution est neutralisée avec de la
25 soude jusqu'à pH = 8,5. On obtient alors une solution limpide, légèrement orangée, qu'on refroidit à température ambiante et qui contient un copolymère de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles, neutralisé par le sodium.

30 Le tableau 5 indique la quantité (en grammes) des différents produits utilisés, ainsi que le poids moléculaire M_w (en g/mole), l'indice de polymolécularité I_p et le taux de conversion T_c , mesurés pour les copolymères obtenus, lesdits paramètres étant déterminés selon les méthodes précédemment décrites dans la présente demande.

| Essai n° | Constituants (masses en grammes) | | | | | | Propriétés des copolymères obtenus par le procédé selon l'invention | | |
|-------------|-------------------------------------|--------------------|--------------------------|--|--------------|--------------|---|-------|-------|
| | Eau | Acide acrylique | Monomère hydrosoluble | Agent de transfert selon l'invention* | Catalyseurs | | M_w | I_p | T_c |
| | | | | | $Na_2S_2O_8$ | $Na_2S_2O_5$ | | | |
| 28 | 200 | 100 | 100 (AMA) | 69,2 | 1,755 | 0,501 | 7620 | 1,94 | >99 |
| 29 | 200 | 140 | 120 (acrylamide) | 69,2 | 1,755 | 0,501 | 5900 | 1,53 | >99 |
| 30 | 200 | 180 | 26,7 (MADQUAT) | 69,2 | 1,755 | 0,501 | 5350 | 1,42 | >99 |
| 31 | 200 | 170 | 30 (HEMA) | 69,2 | 1,755 | 0,501 | 5975 | 1,56 | >99 |
| 32 | 200 | 190 | 10 (AMPS) | 69,2 | 1,755 | 0,501 | 5330 | 1,45 | >99 |

Tableau 5 : copolymères de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles obtenus par un procédé selon l'invention

- 5 I_p : indice de polymolécularité
 M_w : poids moléculaire (en g/mole)
 T_c : taux de conversion (en %)
AMA : acide méthacrylique
AMPS : acide 2-acrylamido 2-méthyle 1-propane sulfonique
10 MADQUAT : méthacrylate de triméthylammonium éthyle chlorure
HEMA : méthacrylate d'éthylène glycol

* la masse d'agent de transfert correspond à la masse d'une solution aqueuse contenant ledit agent de transfert, celui-ci y étant dilué à 22 % en poids.

15

Le tableau 5 démontre que l'agent de transfert soufré selon l'invention permet d'obtenir, à partir du procédé selon l'invention, des copolymères de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles :

- ayant un indice de polymolécularité inférieur à 2,2 déterminé en milieux aqueux par une méthode chromatographique par perméation de gel (GPC) ayant pour étalon une série de 5 étalons de polyacrylate de sodium fourni par Polymer Standard Service sous les références PAA 18K, PAA 8K, PAA 5K, PAA 4K et
5 PAA 3K ;
- ayant un poids moléculaire compris entre 1000 g/mole et 20000 g/mole ;
- et ayant un taux de conversion supérieur à 99 %.

EXEMPLE 7

10

Cet exemple a pour objet d'illustrer l'utilisation selon l'invention d'un composé soufré selon l'invention dans un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT, dans l'eau, de copolymères de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles.

15

Pour les essais n°33 à n°35, on commence par introduire, dans un réacteur de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage de type bain d'huile :

- 20 - 346 grammes d'une solution aqueuse à 50 % en poids de monomère sec de méthacrylate de méthoxy polyéthylèneglycol de poids moléculaire 5000 g/mole ;
- 30 grammes d'acide acrylique ;
- une quantité donnée de l'agent de transfert soufré de formule A obtenu lors de l'essai n°1 (les essais n°33 à n°35 mettent respectivement en œuvre 6,3 grammes, 12,6 grammes et 25,2 grammes dudit agent de transfert).

Sous agitation, on chauffe ensuite le pied de cuve à une température égale à 70°C, et on introduit une solution aqueuse constituée de :

- 30 - 0,8 gramme de $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$;
- 10 grammes d'eau ;

On laisse réagir pendant 2 heures en maintenant la température à $82 \pm 2^\circ\text{C}$.

La solution obtenue est ensuite neutralisée avec de la soude jusqu'à pH = 7,1. On obtient alors une solution qu'on refroidit à température ambiante et qui contient un copolymère de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles, neutralisé par le sodium.

5

Le tableau 6 indique le poids moléculaire M_w (en g/mole), l'indice de polymolécularité I_p et le taux de conversion T_c , mesurés pour les copolymères obtenus, lesdits paramètres étant déterminés selon les méthodes précédemment décrites dans la présente demande.

| Essai n° | Paramètres des copolymères obtenus par un procédé de polymérisation selon l'invention | | |
|----------|---|-------|-------|
| | M_w | I_p | T_c |
| 33 | 29470 | 1,44 | >99 |
| 34 | 52300 | 1,45 | >99 |
| 35 | 99500 | 1,67 | >99 |

10

Tableau 6 : copolymères de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles obtenus par un procédé de polymérisation selon l'invention

I_p : indice de polymolécularité

15 M_w : poids moléculaire (en g/mole)

T_c : taux de conversion (en %)

Le tableau 6 démontre que l'agent de transfert soufré selon l'invention permet d'obtenir, à partir du procédé selon l'invention, des copolymères de l'acide acrylique avec des 20 monomères hydrosolubles :

25

- ayant un indice de polymolécularité inférieur à 2,2 déterminé en milieux aqueux par une méthode chromatographique par perméation de gel (GPC) ayant pour étalon une série de 5 étalons de polyacrylate de sodium fourni par Polymer Standard Service sous les références PAA 18K, PAA 8K, PAA 5K, PAA 4K et PAA 3K ;
- ayant un poids moléculaire compris entre 1000 g/mole et 100000 g/mole ;
- et ayant un taux de conversion supérieur à 99 %.

EXEMPLE 8

Cet exemple a pour objet d'illustrer un procédé de synthèse selon l'invention, d'un nouveau composé selon l'invention, dont la structure chimique répond à la formule (I).

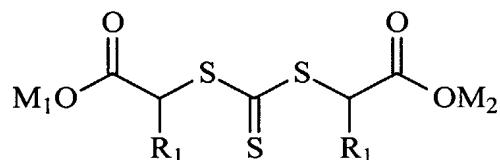
5

Cet exemple a également pour objet d'illustrer l'utilisation de ce composé selon l'invention, dans un procédé selon l'invention de polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT, dans l'eau, d'un homopolymère de l'acide acrylique.

10 Essai n°36

Préparation du composé B de formule (I) :

15



- où R_1 désigne le radical alkyle ayant 6 atomes de carbone ;
- et M_1 et M_2 désignent l'atome de sodium Na.

20 Dans un bécher sous agitation magnétique, on pèse :

- 30,4 grammes d'eau ;
- 9,9 grammes d'acide 2 bromo-octanoïque.

25 On neutralise le mélange avec une solution de soude à 50 % jusqu'à obtenir un pH égal à 6,5. La température augmente jusqu'à 50°C. On obtient alors une solution homogène qu'on refroidit à 40°C.

On coule ensuite goutte à goutte et en 20 minutes 13,7 grammes d'une solution aqueuse
30 de trithiocarbonate disodique à 25 %.

On laisse réagir pendant 2 heures sous agitation. La réaction de S alkylation est légèrement exothermique et la température augmente jusqu'à 43°C, alors que le pH s'établit à 11,5.

- 5 On obtient une pâte jaune contenant le composé B.

Essai n°37

Dans un réacteur de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage de type
10 bain d'huile, on introduit :

- 300 grammes d'eau ;
- 100 grammes d'acide acrylique ;
- 23,53 grammes d'une solution aqueuse à 17,1 % (en poids sec de polymère)
15 contenant le composé B obtenu selon l'essai n°36 ;
- 0,8 gramme d'un initiateur de polymérisation qui est le 4,4' azobis (4- cyano pentanoïque) commercialisé par la société Aldrich™ sous le nom V501.

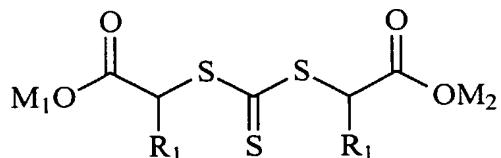
Sous agitation, on chauffe le mélange jusqu'à une température égale à 100°C. On
20 maintient ensuite la température à 95°C pendant 2 heures. On obtient alors une solution limpide, légèrement orangée, qu'on refroidit à température ambiante.

Cette solution est neutralisée avec de la soude jusqu'à pH = 8,5 ; on obtient alors une solution qui contient un homopolymère de l'acide acrylique neutralisé par le sodium, de
25 poids moléculaire égal à 13240 g/mole, avec un indice de polymolécularité égal à 1,83 et avec un taux de conversion supérieur à 99 % (ces dernières grandeurs étant mesurées selon les méthodes précédemment décrites).

REVENDICATIONS

1 - Composés caractérisés en ce qu'ils ont une structure chimique qui répond à la formule (I) :

5



- 10 - où R_1 désigne un radical alkyle ayant de 2 à 10 atomes de carbone, un radical aromatique éventuellement substitué par une chaîne alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;
 - et où M_1 et M_2 désignent l'atome d'hydrogène, un sel d'amine, l'ammonium ou un cation alcalin, et sont identiques ou différents.

15

2 - Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que les amines sont choisies parmi les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l'amino méthyl propanol, 20 la morpholine.

3 - Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que les cations alcalins sont choisis parmi le sodium, le potassium, le lithium.

25 4 - Composés selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que R_1 est un radical alkyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone, et M_1 et M_2 sont identiques et désignent l'atome d'hydrogène, le sodium ou le potassium.

30 5 - Composés selon la revendication 4, caractérisés en ce que R_1 est un radical alkyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone, et M_1 et M_2 sont identiques et désignent l'atome d'hydrogène ou le sodium.

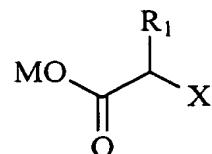
6 - Composés selon la revendication 5, caractérisés en ce que R₁ est un radical alkyle ayant de 2 à 4 atomes de carbone, et M₁ et M₂ sont identiques et désignent l'atome d'hydrogène ou le sodium.

5 7 - Composés selon la revendication 6, caractérisés en ce que R₁ est le radical alkyle ayant 4 atomes de carbone, et M₁ et M₂ sont identiques et désignent l'atome d'hydrogène ou le sodium.

8 - Composés selon la revendication 7, caractérisés en ce que R₁ est le radical alkyle
10 ayant 4 atomes de carbone, et M₁ et M₂ sont identiques et désignent le sodium.

9 - Procédé de fabrication dans l'eau d'un composé de formule (I) caractérisé par :

a) La mise en contact par coulée d'une solution aqueuse de trithiocarbonate disodique Na₂CS₃ ou d'une solution aqueuse de trithiocarbonate dipotassique K₂CS₃ sur une solution d'un sel halogéné, ledit sel ayant une structure chimique répondant à la formule (II) :



20

- où R₁ désigne un radical alkyle ayant de 2 à 10 atomes de carbone, un radical aromatique éventuellement substitué par une chaîne alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;
- où M désigne l'ammonium, ou un cation alcalin ;
- où X désigne un halogène.

25

b) Et éventuellement une étape d'acidification du composé après l'étape a).

30 10 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que les cations alcalins sont choisis parmi le sodium, le potassium, le lithium.

11 - Procédé selon l'une des revendications 9 à 10, caractérisé en ce que R₁ est un radical alkyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone, et M désigne le sodium ou le potassium.

5 12 - Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que R₁ est un radical alkyle ayant de 2 à 4 atomes de carbone, et M désigne le sodium ou le potassium.

13 - Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que R₁ est le radical alkyle ayant 4 atomes de carbone, et M désigne le sodium ou le potassium.

10

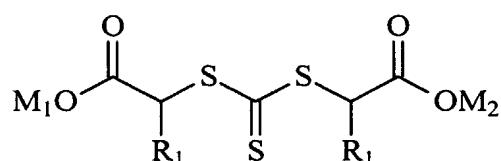
14 - Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que R₁ est le radical alkyle ayant 4 atomes de carbone, et M désigne le sodium.

15

15 - Procédé selon l'une des revendications 9 à 14, caractérisé en ce que X désigne le brome.

20

16 - Utilisation comme agents de transfert dans un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT, dans l'eau, d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou de copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles, de composés caractérisés en ce que leur structure chimique répond à la formule (I') :



25

- où R₁ désigne un radical alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un radical aromatique éventuellement substitué par une chaîne alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;
- et où M₁ et M₂ désignent l'atome d'hydrogène, un sel d'amine, l'ammonium ou un cation alcalin, et sont identiques ou différents.

30

17 – Utilisation de composés comme agents de transferts selon la revendication 16, caractérisée en ce que les amines sont choisies parmi les amines primaires, secondaires

ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l'aminométhyl propanol, la morpholine.

5 18 – Utilisation de composés comme agents de transferts selon la revendication 16, caractérisée en ce que les cations alcalins sont choisis parmi le sodium, le potassium, le lithium.

10 19 – Utilisation de composés comme agents de transferts selon l'une des revendications 16 à 18, caractérisée en ce que R₁ est un radical alkyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone, et M₁ et M₂ sont identiques et désignent l'atome d'hydrogène, le sodium ou le potassium.

15 20 – Utilisation de composés comme agents de transferts selon la revendication 19, caractérisée en ce que R₁ est un radical alkyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone, et M₁ et M₂ sont identiques et désignent l'atome d'hydrogène ou le sodium.

20 21 – Utilisation de composés comme agents de transferts selon la revendication 20, caractérisée en ce que R₁ est un radical alkyle ayant de 2 à 4 atomes de carbone, et M₁ et M₂ sont identiques et désignent l'atome d'hydrogène ou le sodium.

25 22 – Utilisation de composés comme agents de transferts selon la revendication 21, caractérisée en ce que R₁ est le radical alkyle ayant 4 atomes de carbone, et M₁ et M₂ sont identiques et désignent l'atome d'hydrogène ou le sodium.

23 – Utilisation de composés comme agents de transferts selon la revendication 22, caractérisée en ce que R₁ est le radical alkyle ayant 4 atomes de carbone, et M₁ et M₂ sont identiques et désignent le sodium.

30 24 - Utilisation de composés comme agents de transfert dans un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT, dans l'eau, d'homopolymères de l'acide acrylique, selon l'une des revendications 16 à 23, caractérisée en ce que ledit procédé est réalisé en continu, en batch ou en semi-batch.

25 - Utilisation de composés comme agents de transfert dans un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT, dans l'eau, d'homopolymères de l'acide acrylique, selon la revendication 24, caractérisée en ce que ledit procédé est réalisé en batch ou en semi-batch.

5

26 - Utilisation de composés comme agents de transfert dans un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT, dans l'eau, de copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles, selon l'une des revendications 16 à 23, caractérisée en ce que ledit procédé est réalisé en continu, en
10 batch ou en semi-batch.

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/000702

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F2/38 C07C329/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| Y | WO 01/60792 A (THE B.F. GOODRICH COMPANY) 23 August 2001 (2001-08-23) abstract; claims; examples ----- | 1-26 |
| Y | WO 03/055919 A (UNIVERSITY OF SYDNEY) 10 July 2003 (2003-07-10) abstract; claims 6,7; examples pages 18,43 ----- | 1-26 |
| Y | WO 02/070571 A (COATEX S.A.S.) 12 September 2002 (2002-09-12) abstract; claims; examples pages 22,23 pages 28-30 ----- -/- | 1-26 |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

11 August 2005

19/08/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kiernan, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| |
|---|
| International Application No PCT/FR2005/000702 |
|---|

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | MAYADUNNE R T A ET AL: "Living polymers by the use of trithiocarbonates as reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) agents: ABA triblock copolymers by radical polymerization in two steps" MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, vol. 33, 2000, pages 243-245, XP002244803 ISSN: 0024-9297 page 243 ----- LAI, J.T. ET AL.: "Functional polymers from novel carboxyl-terminated trithiocarbonates as highly efficient RAFT agents" MACROMOLECULES, vol. 35, no. 18, 2002, pages 6754-6756, XP002313952 the whole document ----- DD 217 214 A (JENAPHARM VEB) 9 January 1985 (1985-01-09) page 1; example 2 ----- | 1-26 1-26 9-15 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/000702

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | | Publication date |
|--|------------------|--|---|---|--|
| WO 0160792 | A 23-08-2001 | US AT AU AU CA DE EP JP WO US US US US US US US | 6596899 298322 781636 2782601 2399690 60111612 1255731 2003522816 0160792 2003187138 2003120101 2003233006 2004073056 2005014910 2005009999 2005038280 | B1 T B2 A A1 D1 A1 T A1 A1 A1 A1 A1 A1 A1 A1 | 22-07-2003 15-07-2005 02-06-2005 27-08-2001 23-08-2001 28-07-2005 13-11-2002 29-07-2003 23-08-2001 02-10-2003 26-06-2003 18-12-2003 15-04-2004 20-01-2005 13-01-2005 17-02-2005 |
| WO 03055919 | A 10-07-2003 | WO AU BR CA CN EP JP ZA | 03055919 2002350285 0215285 2470522 1625571 1463765 2005513252 200404992 | A1 A1 A A1 A A1 T A | 10-07-2003 15-07-2003 16-11-2004 10-07-2003 08-06-2005 06-10-2004 12-05-2005 15-02-2005 |
| WO 02070571 | A 12-09-2002 | FR BR CA CZ EP WO MX NO SK US | 2821620 0207799 2438158 20032461 1377615 02070571 PA03007701 20033846 12302003 2004097674 | A1 A A1 A3 A1 A1 A A A3 A1 | 06-09-2002 23-03-2004 12-09-2002 17-12-2003 07-01-2004 12-09-2002 19-03-2004 29-09-2003 02-03-2004 20-05-2004 |
| DD 217214 | A 09-01-1985 | DD | 217214 | A1 | 09-01-1985 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2005/000702

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08F2/38 C07C329/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08F C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|--|-------------------------------|
| Y | WO 01/60792 A (THE B.F. GOODRICH COMPANY) 23 août 2001 (2001-08-23) abrégé; revendications; exemples ----- | 1-26 |
| Y | WO 03/055919 A (UNIVERSITY OF SYDNEY) 10 juillet 2003 (2003-07-10) abrégé; revendications 6,7; exemples pages 18,43 ----- | 1-26 |
| Y | WO 02/070571 A (COATEX S.A.S.) 12 septembre 2002 (2002-09-12) abrégé; revendications; exemples pages 22,23 pages 28-30 ----- -/- | 1-26 |

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11 août 2005

19/08/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Kiernan, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2005/000702

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| Y | MAYADUNNE R T A ET AL: "Living polymers by the use of trithiocarbonates as reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) agents: ABA triblock copolymers by radical polymerization in two steps" MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, vol. 33, 2000, pages 243-245, XP002244803 ISSN: 0024-9297 page 243 ----- LAI, J.T. ET AL.: "Functional polymers from novel carboxyl-terminated trithiocarbonates as highly efficient RAFT agents" MACROMOLECULES, vol. 35, no. 18, 2002, pages 6754-6756, XP002313952 le document en entier ----- DD 217 214 A (JENAPHARM VEB) 9 janvier 1985 (1985-01-09) page 1; exemple 2 ----- | 1-26 1-26 9-15 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

| |
|---------------------------|
| Demande Internationale No |
| PCT/FR2005/000702 |

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | | | Date de publication |
|---|------------------------|--|---|---|--|
| WO 0160792 | A 23-08-2001 | US AT AU AU CA DE EP JP WO US US US US US US US US | 6596899 298322 781636 2782601 2399690 60111612 1255731 2003522816 0160792 2003187138 2003120101 2003233006 2004073056 2005014910 2005009999 2005038280 | B1 T B2 A A1 D1 A1 T A1 A1 A1 A1 A1 A1 A1 A1 A1 | 22-07-2003 15-07-2005 02-06-2005 27-08-2001 23-08-2001 28-07-2005 13-11-2002 29-07-2003 23-08-2001 02-10-2003 26-06-2003 18-12-2003 15-04-2004 20-01-2005 13-01-2005 17-02-2005 |
| WO 03055919 | A 10-07-2003 | WO AU BR CA CN EP JP ZA | 03055919 2002350285 0215285 2470522 1625571 1463765 2005513252 200404992 | A1 A1 A A1 A A1 T A | 10-07-2003 15-07-2003 16-11-2004 10-07-2003 08-06-2005 06-10-2004 12-05-2005 15-02-2005 |
| WO 02070571 | A 12-09-2002 | FR BR CA CZ EP WO MX NO SK US | 2821620 0207799 2438158 20032461 1377615 02070571 PA03007701 20033846 12302003 2004097674 | A1 A A1 A3 A1 A1 A A A3 A1 | 06-09-2002 23-03-2004 12-09-2002 17-12-2003 07-01-2004 12-09-2002 19-03-2004 29-09-2003 02-03-2004 20-05-2004 |
| DD 217214 | A 09-01-1985 | DD | 217214 | A1 | 09-01-1985 |